

**ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR**

Patent Number: JP2000003051  
Publication date: 2000-01-07  
Inventor(s): KASHIMURA NOBORU; NAKAMURA KAZUNARI; AMAMIYA SHOJI; MARUYAMA AKIO; TANAKA HIROYUKI; TAKAGI NORIYUKI  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: JP2000003051  
Application Number: JP19980166959 19980615  
Priority Number (s):  
IPC Classification: G03G5/05; G03G5/147; G03G15/02; G03G21/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrophotographic photoreceptor having good electrification characteristics by incorporating at least an electron donating compd. and an electron accepting compd. into the surface layer of a photosensitive layer and electrifying the photoreceptor with an electrifying member in contact with the surface layer.

**SOLUTION:** In this electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer formed on a conductive supporting body, the surface layer of the photosensitive layer contains at least an electron donating compd. and an electron accepting compd., and the photoreceptor is electrified with an electrifying member in contact with the surface layer. Any material can be used for the conductive base body as far as it has conductivity, and for example, metals such as aluminum and stainless steel, or paper and plastics with a conductive layer formed can be used. As for the electron donating compd., aromatic compds. having elements such as N, P, O, S or  $\pi$ -electron conjugate compds. are used, and for example, aromatic amines and aromatic methanes can be used. As for the electron accepting compds., for example, quinones, aromatic nitro compds. dicyanomethylene compds., and aromatic halides can be used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-3051

(P2000-3051A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 5/05	1 0 3	G 0 3 G 5/05	1 0 3 B 2 H 0 0 3
5/147	5 0 4	5/147	5 0 4 2 H 0 3 5
15/02		15/02	2 H 0 6 8
21/00	3 5 0	21/00	3 5 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-166959	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成10年6月15日(1998.6.15)	(72)発明者	櫻村 昇 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	中村 一成 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	100065385 弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

## (57)【要約】

【課題】 導電性部材により電荷を直接注入する方法によれば、感光体表面が電荷注入可能な低い表面抵抗であることが要求されるが、感光体の表面抵抗を下げると、点光源によるドット状潜像や細線による潜像を形成した際に、電荷の横流れにより潜像が形成されない欠点があった。

【解決手段】 導電性支持体に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、感光層の表面層に少なくとも電子供与性化合物と電子受容性化合物とを含有し、表面層に接触した帯電部材により帯電されることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層の表面層に少なくとも電子供与性化合物と電子受容性化合物とを含有し、前記表面層に接触した帯電部材により帯電されることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記感光層の表面層に接触した導電性帯電部材により、前記表面層への電荷注入により帯電される請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記表面層が保護層である請求項1または2に記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関し、とくに帯電特性の安定した電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真プロセスは、電子写真感光体に帯電、露光により静電潜像を形成した後に、現像剤を転写することにより画像形成を行う。電子写真感光体は、米国特許第2297691号公報に示されるように、暗所では絶縁性であり、露光時にはフォトキャリアを発生して電気抵抗が変化する光導電性材料を用いる。

【0003】従来より、電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く使用されてきた。しかしこれらは熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性において必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】無機感光体の欠点を克服する目的で、様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が近年盛んに行われている。例えば米国特許3837851号明細書には、トリアルリルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体、米国特許3871880号明細書には、ペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と、3-アロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とからなる感光体等が開示されている。

【0005】さらに有機光導電性化合物は、その化合物によって電子写真感光体の感光波長域を自由に選択することが可能であり、例えばアゾ顔料では特開昭61-272754号公報、特開昭56-167759号公報に示された物質は可視領域で高感度を示すことが開示されており、また特開昭57-19576号公報、特開昭61-228453号公報で開示された化合物は、赤外領域まで感度を有していることが示されている。

【0006】これらの材料のうち、赤外領域に感度を示すものは、近年進歩の著しいレーザービームプリンター（以下「LBP」と略す）、レーザー複写機やLEDプリンターに使用され、その需要頻度は高くなってきている。

【0007】これら有機光導電性化合物を用いた電子写

真感光体は、電気的、機械的双方の特性を満足させるために、電荷輸送層と電荷発生層とを積層させた機能分離型の感光体として利用される場合が多い。一方、当然のことながら電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気的特性、さらには光学的特性を備えていることが要求される。

【0008】特に繰り返し使用される電子写真感光体においては、その電子写真感光体表面にはコロナまたは直接帯電、画像露光、トナー現像、転写工程、表面クリーニングなどの電気的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性も要求される。

【0009】具体的には、帯電時のオゾン、および窒素酸化物による電気的劣化や、帯電時の放電、クリーニング部材の摺擦によって表面が摩耗したり傷が発生したりする機械的劣化、電気的劣化に対する耐久性が求められている。

【0010】電気的劣化は、帯電露光の繰り返しにより感光体の電気的疲労が生じ、感度の変化や帯電能の変化を引き起こす。

【0011】特に、無機感光体と異なり物質的に柔らかいものが多い有機感光体は、機械的劣化に対する耐久性が劣り、耐久性向上は特に切望されているものである。

【0012】上記のような感光体に要求される耐久特性を満足させるために、いろいろ試みがなされてきた。

【0013】たとえば、表面層によく使用され摩耗性、電気特性に良好な樹脂として、ビスフェノールAを骨格とするポリカーボネート樹脂が注目されているが、前述したような問題点すべてを解決してはならず特に機械的耐久性は十分とは言えないのが実情である。

【0014】さらに近年、特開昭57-17826号公報、特開昭58-40566号公報に開示してあるような、帯電部材に直接電圧をかけて電子写真感光体に電荷を印加する直接帯電方式が主流となりつつある。

【0015】この方式は、導電ゴムなどで構成されたローラー状の帯電部材を直接電子写真感光体に当接させ電荷を印加する方法であり、スコトロロンなどに比べ、オゾン発生量が格段に少ないこと、スコトロロンは帯電器に流す電流の80%前後はシールドに流れるため浪費されるのに対して、直接帯電はこの浪費分がなく非常に経済的であること、などのメリットをもつ。

【0016】

【発明が解決しようとしている課題】しかし直接帯電は、バッシュン則による放電による帯電のため、帯電安定性が非常に悪いという欠点をもつ。この対策として、直流電圧に交流電圧を重ねさせた、いわゆるAC/DC帯電方式が考案されている（特開昭63-149668号公報）。

【0017】この帯電方式により帯電時の安定性は良化した。ACを重ねるために電子写真感光体への放電量は大幅に増大し、さらに電気的高周波振動の刺激が加

えられるため、電子写真感光体の露光時の電位変動が大きくなるという問題を新たに生じた。

【0018】一方、導電性部材により電荷を直接注入する方法も考えられている。この方法によれば、低い電圧によって十分な帯電が可能な利点があるが、感光体表面が電荷注入可能な低い表面抵抗が要求される。感光体の表面抵抗を下げると、特にレーザー等の点光源によるドット状潜像や細線による潜像を形成した際に、電荷の横流れにより潜像が形成されない欠点があった。

【0019】本発明の目的は、帯電特性の良好な電子写真感光体を提供することにより、特に直接帯電による帯電特性が良好で、かつ製造が容易な電子写真感光体を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層の表面層に少なくとも電子供与性化合物と電子受容性化合物とを含有し、前記表面層に接触した帯電部材により帯電されることを特徴とする。

【0021】本発明の電子写真感光体は、感光層の表面層に接触した導電性帯電部材により、表面層への電荷注入により帯電されるという形態で使用することができる。

【0022】すなわち本発明の電子写真感光体の感光層は、表面層に少なくとも電子供与性化合物と電子受容性化合物を含有する。本発明の表面層により、高抵抗を維持し安定した潜像を形成し、かつ電荷注入可能な帯電特性の良好な電子写真感光体が得られる。

【0023】本発明の電子写真感光体に用いられる電子供与性化合物の例としては、N、P、O、S、Se、Te、等の元素を含有する芳香族化合物、あるいは $\pi$ 電子共役化合物が挙げられる。具体的には芳香族アミン類、芳香族メタン類、テトラチアフルバレン類、テトラセレンフルバレン類、フェノチアジン類等が挙げられる。

【0024】電子受容性化合物の例としては、キノン類、芳香族ニトロ化合物、ジシアノメチレン化合物、芳香族ハロゲン化合物、芳香族トリフルオロメタン置換化合物等が挙げられる。

【0025】電子供与性化合物の電子受容性化合物に対する混合比率は、5から95%が可能である。さらに電子供与性化合物と電子受容性化合物の表面層における比率は10から90%が可能である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に用いる電子写真感光体の構成について説明する。

【0027】本発明における電子写真感光体は、感光層が電荷輸送材料と電荷発生材料を同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送層と電荷発生層に分離した積層型でもよい。

【0028】使用する導電性基体は導電性を有するもの

であればよく、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、紙、プラスチックなどが挙げられ、形状はシート状、円筒状などがあげられる。

【0029】レーザービームプリンタ(LBP)など、画像入力レーザー光の場合は散乱による干渉縞防止、または基盤の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。これはカーボンブラック、金属粒子などの導電性粉体をバインダー樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は好ましくは5~40 $\mu$ m、より好ましくは10~30 $\mu$ mが適当である。

【0030】その上に接着機能を有する中間層を設ける。中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタン、などが挙げられる。これらは適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は好ましくは0.05~5 $\mu$ m、より好ましくは0.3~1 $\mu$ mが適当である。

【0031】中間層の上には電荷発生層が形成される。本発明に用いられる電荷発生物質としては、セレンーテルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン、非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。機能分離型の場合、電荷発生層は前記電荷発生物質を0.3~4倍量の結着剤樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルおよび液衝突型高速分散機などの方法でよく分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。電荷発生層の膜厚は好ましくは5 $\mu$ m以下、より好ましくは0.1~2 $\mu$ mが適当である。

【0032】電荷輸送層は電荷輸送材料をバインダー樹脂と溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。電荷輸送材の例としては、アリーールアミン化合物、アリーールメタン化合物、アニリン化合物、カルバゾール化合物、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、芳香族ニトロ化合物、芳香族シアノ化合物等が挙げられる。バインダー樹脂としてはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノキシ樹脂、ポリエチレン、アルキッド樹脂等が挙げられる。電荷輸送材の感光層に占める割合は、10~99重量%存在するのが好ましく、より好ましくは30~70重量%である。電荷輸送層の膜厚は好ましくは5~40 $\mu$ m、より好ましくは10~30 $\mu$ mが適当である。また電荷輸送層は表面物性を改良するために各種の表面改質を施すことも可能である。たとえば潤滑性、離型性、撥水性を良くするためにシリコン系、フッ素系のオリグマー、ポリマー等を添加してもよい。

【0033】本発明による電子写真感光体は、表面層に

保護層を有してもよい。保護層は、各種樹脂に電荷輸送材、電荷発生材、導電材等を混合して形成することができる。反応性のモノマー、オリゴマー、またはポリマーを重合させて形成される保護層は、反応性のモノマー、オリゴマー、またはポリマーの具体例としてエチレン性二重結合を有するアリル、アクリレート等や、エポキシ、ウレタン、フェノール性水酸基等の反応性基を有するモノマー、オリゴマー、またはポリマー等が挙げられる。反応性のモノマー、オリゴマー、またはポリマーを重合させるには単独で加熱等で重合させてもよいが、触媒、開始剤等を加え熱、光等で重合させてもよい。アクリル基を有するモノマーや多官能モノマーをラジカル開始剤にて熱またはUVにより重合させる方法や、エポキシ、ビニルエーテル、ポリエン等をカチオン触媒により熱またはUVにより重合させる方法が一般的である。

【0034】保護層は、前記重合物を単独で用いることも可能であるが、電気特性を調整するために、導電材を

導電性顔料：SnO <sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム	10部
抵抗調節用顔料：酸化チタン	2部
バインダー樹脂：フェノール樹脂	6部
レベリング材：シリコンオイル	0.001部
溶剤：メタノール/トルエン/α-ピロネン=0.2/0.8	20部

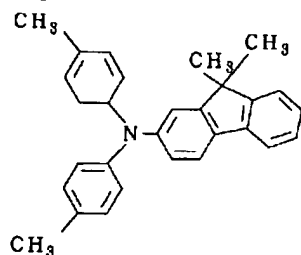
次に、この導電層上に、Nメトキシメチル化ナイロン3部および共重合ナイロン3部をメタノール65部、nブタノール30部の混合溶媒に溶解した溶液を浸せき法で塗布し0.5μmの中間層を形成した。

【0039】次にCuKαのX線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に強いピークを有するTiOPc 4部とポリビニルブチラール（商品名：エチレックBM2、積水化学製）2部およびシクロヘキサノン60部をφ1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸せき法で塗布し、0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0040】さらに、下記構造式のアミン化合物を9部、

【0041】

【化1】



(I)

混合することも可能である。導電材としては、各種金属やその酸化物、窒化物、ハロゲン化物の他、導電性ポリマーやカーボン等が用いられる。導電材は、表面層を形成する重合体との親和性を良くするために、各種表面処理等を施すことも可能である。

【0035】また保護層は、表面物性を改良するために、各種の表面改質を施すことも可能である。たとえば潤滑性、離型性、撥水性を良くするためにシリコン系、フッ素系のオリゴマー、ポリマー等を添加してもよい。

【0036】以下実施例にしたがって説明する。

【0037】

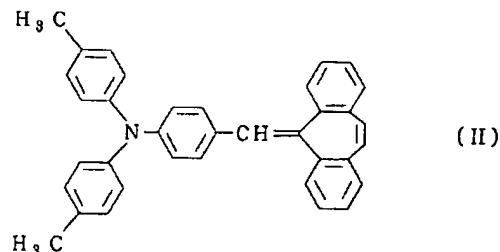
【実施例】（実施例1）30φ242mmのアルミニウムシリンダーを支持体とし、この支持体上に、以下の材料より構成される塗料を浸せき法で塗布し、140℃、30分熱硬化して15μmの導電層を形成した。

【0038】

下記構造式のアミン化合物を1部

【0042】

【化2】



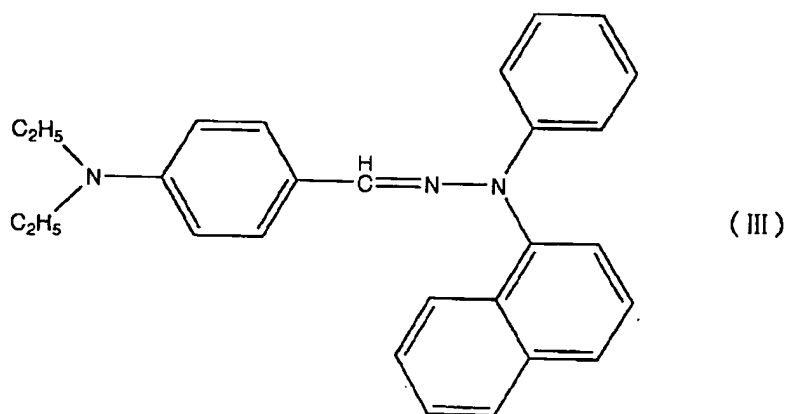
(II)

と、ポリカーボネート樹脂（Zタイプ：分子量40,000）10部をモノクロロベンゼン60部ジクロロメタン50部の混合溶媒に溶解した。この塗料を浸せき法で塗布し、120℃30分乾燥して、22.5μmの電荷輸送層を形成した。

【0043】ついで下記電子供与性化合物10部、

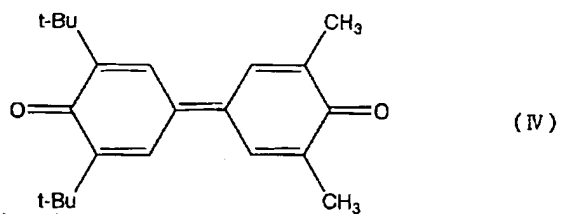
【0044】

【化3】



下記電子受容性化合物10部、  
【0045】

【化4】

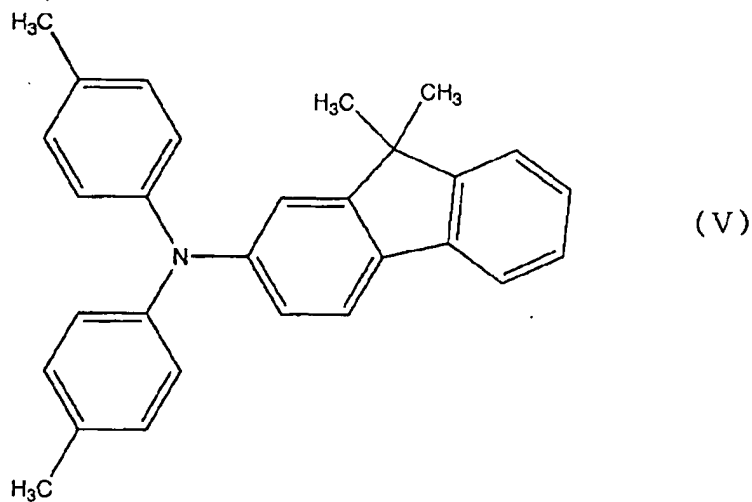


前記電荷輸送層に用いたポリカーボネート樹脂10部、  
およびモノクロロベンゼン70部、ジクロロメタン70  
部を溶解混合した後、前記電荷輸送層上にスプレー塗工  
し、120度60分の乾燥後5ミクロンの表面層を形成  
し電子写真感光体を得た。

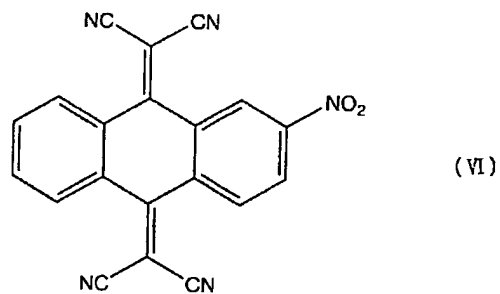
【0046】(実施例2) 実施例1において、前記の化  
合物(III)の代わりに

【0047】

【化5】



化合物(IV)の代わりに  
【0048】  
【化6】



を用い、同様のサンプルを作成した。

【0049】(比較例1)実施例1のサンプルにおいて、表面層を設けない以外同様のサンプルを作成した。

【0050】次に評価について説明する。

【0051】図1は、本発明による帯電装置を画像形成装置に適用した例を示す概略構成図である。本例の画像形成装置は、転写式電子写真プロセス利用のレーザービームプリンターである。

【0052】図1において、符号1は、像担持体としての回転ドラム型の電子写真感光体である。本実施例では、直径30mmの有機物半導体を用いた感光体であり、矢印方向に100mm/secのプロセススピード(周速度)をもって回転駆動される。2は、感光体に当接させた接触帯電部材としての回転ブラシローラ(帯電ブラシ)であり、この回転帯電ブラシ2には、支軸2aを介して、帯電バイアス印加電源S1から-700VのDC帯電バイアスが印加されていて、感光体1の外周面がほぼ-680Vに様に帯電処理される。

【0053】この感光体1の帯電処理面に対して、レーザーダイオード、ポリゴンミラー等を含む不図示のレーザービームスキャナから出力される、目的とする画像情報の時系列電気デジタル信号に対応して強度変調された、レーザービームによる走査露光Lが照射され、感光体1の周面に、目的とする画像情報に対応した静電潜像が形成される。その静電潜像は、磁性一成分絶縁ネグトナーを用いた反転現像装置3により、トナー画像として反転現像される。

【0054】3aは、マグネットを内包する直径16mmの非磁性現像スリーブであり、この現像スリーブに上記のネグトナーをコートし、感光体1表面との距離を300μmに固定した状態で感光体1と等速で回転させ、スリーブ3aに現像バイアス電源S2より現像バイアスを印加する。電圧は、-500VのDC電圧と、周波数1800Hz、ピーク間電圧1600Vの矩形のAC電圧を重畳したものを、スリーブ3aと感光体1のジャンピング現像を行わせる。

【0055】一方、不図示の給紙部から、記録材としての転写材Pが給送されて、感光体1と、これに所定の押圧力で当接させた、接触転写手段としての中抵抗の転写ローラ4との圧接ニップ部(転写部)Tに所定のタイミングにて導入される。転写ローラ4には、転写バイアス印加電源S3から所定の転写バイアス電圧が印加される。

【0056】本例では、ローラ抵抗値が $5 \times 10^8 \Omega$ の転写ローラ4を用い、+2000VのDC電圧を印加し

て転写を行った。転写部Tに導入された転写材Pは、この転写部Tを挟持搬送されて、その表面側に回転感光体1の表面に形成反字されているトナー画像が順次に静電力と押圧力にて転写されていく。トナー画像の転写を受けた転写材Pは、感光体1の面から分離されて熱定着方式等の定着装置5へ導入されてトナー画像の定着を受け、画像形成物(プリント、コピー)として装置外へ排出される。また、転写材Pに対するトナー画像転写後の感光体面は、クリーニング装置6により残留トナー等の付着物の除去を受けて清掃され、繰り返して作像に供される。

【0057】本例の画像形成装置は、感光体1、接触帯電部材2、現像装置3、クリーニング装置6の4つのプロセス機器をカートリッジ20に包含させて、画像形成装置本体に対して一括して着脱交換自在のカートリッジ方式の装置である。

【0058】前記プリンターを用いて画像形成を行ったところ、実施例1および2の感光体はかぶりのない良好な画像を得たのに対し、比較例1の感光体は帯電不良によるかぶりを著しく発生した。

【0059】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、感光層の表面層に少なくとも電子供与性化合物と電子受容性化合物とを含有し、表面層に接触した帯電部材による直接注入帯電を行うことにより、良好な帯電特性を実現し、かぶりのない良好な画像を形成することが可能になった。

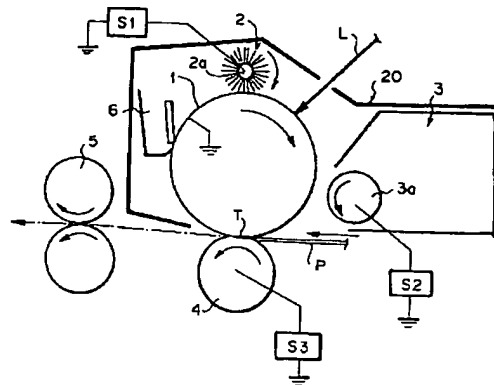
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を備えた画像形成装置の概略的断面図。

【符号の説明】

- 1 像担持体
- 10 導電性基体
- 11 電荷発生層
- 12 電荷輸送層
- 2 接触帯電部材
- S1 電源
- L レーザ光
- 3 現像装置
- 3a 現像スリーブ
- 4 接触転写手段
- 5 定着装置
- 6 クリーニング装置
- P 転写材

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 雨宮 昇司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 丸山 晶夫  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 田中 博幸  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 高木 則行  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
Fターム(参考) 2H003 BB11 CC06  
2H035 CA07 CB01  
2H068 AA02 BA63 BA64 FC01